

# Adsorción de $\text{Pb}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}$ en agua sobre óxidos de manganeso recuperados de pilas agotadas

Mariana Larraburu<sup>1</sup>, Esteban Colman-Lerner<sup>1</sup>, M. Andres Peluso<sup>1\*</sup>, Jorge E. Sambeth<sup>1</sup>, Horacio Thomas<sup>1,2</sup>,

1. CINDECA (Fac. Cs. Exactas UNLP, CCT CONICET LA PLATA) 47 Nro 257 (1900) La Plata, Argentina

2. Planta Piloto Multipropósito (CICPBA – UNLP) Camino Centenario y 508, Gonnet, Argentina

E-mail: [apelu@quimica.unlp.edu.ar](mailto:apelu@quimica.unlp.edu.ar)

**Palabras Claves:** Pilas agotadas, Adsorción,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$

---

## Resumen

Los barros extraídos de pilas alcalinas fueron lixiviados en medio ácido con la finalidad de recuperar los metales constituyentes, Zn y Mn. La solución lixiviada fue tratada con  $\text{KMnO}_4$  obteniéndose un óxido de manganeso, el cual fue calcinado a 150 °C ( $\text{MnOx-150}$ ) y 600 °C ( $\text{MnOx-600}$ ). Los sólidos fueron caracterizados por DRX, Superficie Específica BET, SEM-EDS. Se realizaron ensayos de adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en agua sobre los dos óxidos de manganeso, utilizando diferentes concentraciones de metales: 25, 50, 100 y 200 mg/L. Se tomaron muestras a 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos. Los resultados muestran que la adsorción ocurre dos etapas, una rápida y otra lenta. La adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  en todos los casos fue ampliamente superior a la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$ . El óxido  $\text{MnOx-150}$  presenta mayor superficie específica que el sólido  $\text{MnOx-600}$ , sin embargo, no siempre su capacidad de adsorción es mayor, lo que implica que el mecanismo de adsorción no solo debe contemplar la adsorción del metal en la superficie del adsorbente. Los óxidos reciclados de las pilas pueden ser utilizados como adsorbentes para la eliminación de  $\text{Pb}^{2+}$  en aguas.

## Abstract

Sludge extracted from alkaline batteries were leached in an acid medium in order to recover the constituents metals, Zn and Mn. The leach solution was treated with  $\text{KMnO}_4$  to give a manganese oxide, which was calcined at 150 °C ( $\text{MnOx-150}$ ) and 600 °C ( $\text{MnOx-600}$ ). The solids were characterized by XRD, BET Specific Surface and SEM-EDS. Adsorption tests of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in water on the two oxides of manganese were carried out using different metal concentrations: 25, 50, 100 and 200 mg / L. Samples were taken at 5, 10, 20, 30, 60 and 120 minutes. The results show that the adsorption occurs in two stages, an initial fast stage and a slow one.  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption in all cases was vastly superior to that of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption. The  $\text{MnOx-150}$  oxide has greater specific surface than the solid  $\text{MnOx-600}$ , however, not always its adsorption capacity is greater, meaning that the adsorption mechanism should not only consider the metal adsorption on the adsorbent surface. Manganese oxides obtained from spent batteries can be used as an effective adsorbents for the removal of  $\text{Pb}^{2+}$  in water.

## Introducción

Metales pesados, tales como Pb, Cu, Cd, Zn y Cr son descargados en efluentes industriales que culminan en ríos y arroyos, generando un problema ambiental severo en aguas y suelos. Una de las técnicas utilizadas para removerlos del agua es la adsorción.

El carbón activado es el adsorbente más utilizado, aunque también son usados algunos sólidos como zeolitas, bentonitas y silicatos amorfos [1-3]. Algunos autores han propuesto el uso de distintos óxidos de manganeso como material de adsorción debido a que los mismos poseen estructuras tipo túnel, vacancias de oxígeno y Mn en distintos estados de oxidación que permiten retener cationes [4,5]

En los últimos 30 años, el consumo de pilas y baterías ha aumentado debido al desarrollo de productos electrónicos. La consecuencia son los desechos metálicos que se generan por la corrosión y el lixiviado los cuales son altamente contaminantes, razón por la que pilas y baterías son clasificadas como residuos peligrosos. Por lo tanto, los conceptos de reutilización y el reciclado de los metales constituyentes de las pilas alcalinas, específicamente Zn y Mn, son tecnologías emergentes que tienen por objetivo minimizar este tipo de residuos. Estos metales reciclados pueden ser reutilizados como materia prima de industrias, tales como las de pilas y sensores [6,7].

Las cuatro etapas del proceso de recuperación de metales han sido descritas por Gallegos y col. en un trabajo previo [8]. De este proceso se obtiene una solución conteniendo los cationes de donde es factible recuperarlos en formas de óxidos.

El objetivo de este trabajo es el de analizar el uso de diferentes óxidos de manganeso obtenidos a partir del reciclado de pilas agotadas como adsorbentes para la eliminación de metales pesados en aguas, tales como  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .

## Experimental

### *Obtención y Caracterización de los catalizadores*

Los sólidos provenientes de las pilas alcalinas fueron recuperados por lixiviación [8]. A partir de la solución lixiviada (sulfatos de Zn y Mn) se preparó un sólido (MnOx) tal como se indica: sobre 100 ml de la solución lixiviada se adicionó  $KMnO_4$ . El precipitado fue filtrado, lavado con agua destilada y secado a 100 °C (12 hs). Una parte fue calcinada a 150 °C durante 2 hs (MnOx-150) y otra calcinada a 600 °C durante 2 hs (MnOx-600).

Los sólidos fueron caracterizados por DRX, Superficie Específica BET y SEM-EDS.

### *Adsorción de metales pesados*

Soluciones madres de 1000 mg/L de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  fueron preparadas disolviendo  $Pb(NO_3)_2$  y  $Cu(NO_3)_2$  en agua destilada. Las soluciones de trabajo fueron preparadas diluyendo las soluciones madres. Los ensayos se realizaron utilizando 0,2 g de MnOx-150 o MnOx-600 en 200 ml de solución de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . Ambos sólidos fueron previamente tamizados en tamiz pasante malla 100 retenido malla 200. Las mezclas fueron agitadas en un equipo de agitación orbital durante 2 hs. Los ensayos fueron realizados a 25 °C con un pH inicial de 5.0. Se tomaron muestras a distintos intervalos de tiempo (5, 10, 20, 30, 60 y 120 min). Las concentraciones estudiadas fueron 25, 50, 100 y 200 mg/L de  $Cu^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ . Las concentraciones de metales en solución fueron medidas mediante Absorción Atómica.

La capacidad de adsorción  $q_e$  (mg/g) después del equilibrio fue calculada de la siguiente manera:

$$q_e = (C_0 - C_i) \cdot V / W$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial de metal;  $C_i$  es la concentración final de metal; V es el volumen de solución (L) y W la masa de adsorbente (g).

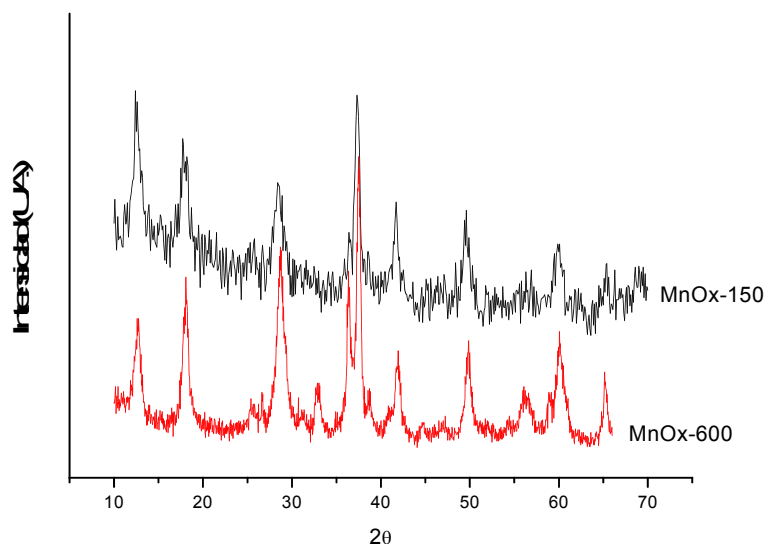
## Resultados y discusión

Los resultados de la DRX (Figura 1) determinaron que en el caso de MnOx-150 las líneas de difracción son asignadas a las fases  $MnO_2$  y criptomelano. Al calcinar a 600°C se observan las mismas líneas de difracción además de nuevas líneas correspondientes a  $Mn_2O_3$ . En ninguno de los dos casos se encontraron fases que contengan Zn.

El análisis SEM-EDS permite determinar que hay una distribución homogénea de los cationes Zn, Mn y S en la superficie y que el contenido de Zn es aproximadamente del 3 % en ambas muestras.

Los resultados de las propiedades estructurales pueden verse en la Tabla 1, pudiéndose observar que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, disminuyen tanto el área específica como el volumen y diámetro de poro.

La fase de óxidos de manganeso obtenida se caracteriza por poseer estructura de tipo túnel, vacancias de oxígeno y manganeso en diferentes estados de oxidación [9] lo cual lo transforma en un potencial adsorbente de metales pesados en aguas.



**Figura 1.** Diagrama de DRX de los sólidos

**Tabla 1** Propiedades estructurales

Sólido	$S_{BET}$ ( $m^2 gr^{-1}$ )	$V_P$ ( $cm^3 gr^{-1}$ )	Dp (Å)
MnO <sub>x</sub> -150	66	0,24	186
MnO <sub>x</sub> -600	37	0,17	169

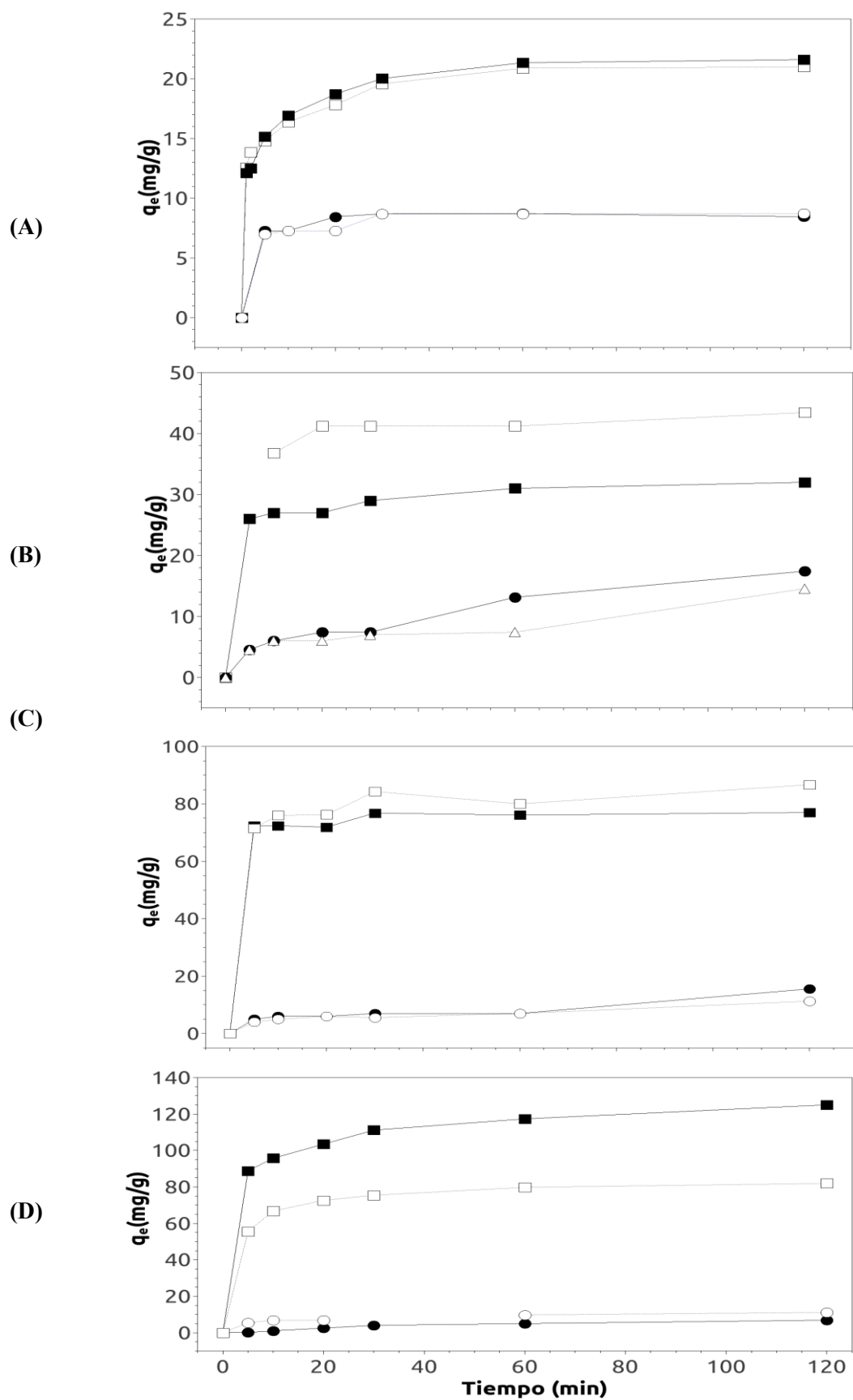
La Figura 2 muestra los resultados de la adsorción de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  sobre los óxidos MnOx-150 y MnOx-600, para las diferentes concentraciones de metales analizadas: 25, 50, 100 y 200 mg/L.

En general, la adsorción de los metales aumenta con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio. Para las cuatro concentraciones de metales estudiadas, la adsorción de  $Pb^{2+}$  es mayor que la correspondiente a  $Cu^{2+}$ , resultado coincidente con lo reportado por Lee y col [10]. Esta diferencia es más notoria a mayor concentración de los metales. La adsorción de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  ocurre en dos etapas: una fase inicial rápida donde la adsorción ocurre rápidamente y una segunda fase lenta, como es observado en la mayoría de los estudios de adsorción de metales pesados.

A pesar de la mayor superficie específica del sólido MnOx-150, no en todos los casos la adsorción de metales sobre este óxido es mayor que la del sólido MnOx-600. Este hecho indica que la adsorción sobre la superficie del absorbente no es el único factor a tener en cuenta para explicar la mayor adsorción de metales en un sólido o en el otro. La carga negativa sobre la superficie del óxido también influye positivamente en la adsorción de metales pesados [10].

Los óxidos de manganeso reciclados de las pilas pueden ser utilizados como adsorbentes eficientes para la remoción de  $Pb^{2+}$  de soluciones acuosas.

Por otro lado, se plantea a futuro buscar aplicaciones tecnológicas para los óxidos usados luego del proceso de adsorción de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .



**Figura 2.** Curvas de adsorción de  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  sobre los MnOx a diferentes concentraciones: (A) 25 mg/L; (B) 50 mg/L; (C) 100 mg/L y (D) 200 mg/L.  $\square$   $Pb^{2+}$  MnOx-150;  $\blacksquare$   $Pb^{2+}$  MnOx-600;  $\circ$   $Cu^{2+}$  MnOx-150;  $\bullet$   $Cu^{2+}$  MnOx-600;

## Conclusiones

A partir de pilas agotadas se obtuvo un óxido de manganeso, luego de un proceso de lixiviación, agregando  $\text{KMnO}_4$  a la solución lixiviada. Una parte fue calcinada a 150 ( $\text{MnOx-150}$ ) y otra 600 °C ( $\text{MnOx-600}$ ). Se realizaron ensayos de adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en agua sobre los dos óxidos de manganeso, utilizando diferentes concentraciones de metales: 25, 50, 100 y 200 mg/L. Se tomaron muestras a 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos. Los resultados muestran que la adsorción ocurre en dos etapas, una inicial rápida y otra final lenta. En todos los ensayos la adsorción de  $\text{Pb}^{2+}$  fue ampliamente superior a la de  $\text{Cu}^{2+}$ .

La adsorción de metales en el óxido  $\text{MnOx-150}$  no siempre es mayor que la del sólido  $\text{MnOx-600}$  aun siendo el área específica del primero mayor que la del segundo. Esto implicaría que la estructura del óxido también juega un papel importante en el mecanismo de adsorción además de la simple adsorción del metal en la superficie del adsorbente.

Los óxidos de manganeso reciclados de las pilas alcalinas y de Zn/C agotadas pueden ser utilizados para la remoción de metales pesados en agua como el  $\text{Pb}^{2+}$ .

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNLP, CONICET y la ANPCyT por el financiamiento.

## Referencias

- [1] X. Yang, B. Al-Duri, *Chem. Eng.* 83 (2001) 15.
- [2] A. Chakir, J. Bessiere, K. Kacemi, B. Marouf, *J. Hazard. Mater.* 95 (2002) 29.
- [3] N. Karapinar, R. Donat, *Desalin.* 249 (2009) 123.
- [4] O. D'Alessandro, H. Thomas, J. Sambeth, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 107 (2012) 295.
- [5] J. Pakarinen, R. Koivula, M. Laatikainen, K. Laatikainen, E. Paatero, R. Harjula, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 234.
- [6] K. Winiarska, C. Szczygiel, R. Klimkiewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 353
- [7] A. Moheci, A. McDonagh, M. Cortie, *Chem. Eng. J.* 185-186 (2012). 1
- [8] M. Gallegos, L. Falco, A. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, *Waste Manag.* 33 (2013) 1483
- [9] M. A. Peluso, L. A. Gambaro, E. Pronato, D. Gazzoli, H. J. Thomas, J. E. Sambeth. *Catal. Today* 133 (2008) 487-492.
- [10] M. Lee, J. Park, J. Chung, C. Lee, S. Kang *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2014) 470-475